

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000212542  
PUBLICATION DATE : 02-08-00

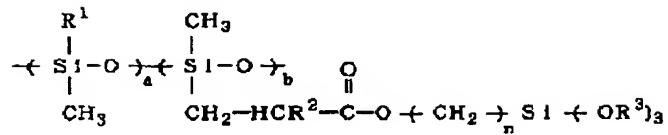
APPLICATION DATE : 27-01-99  
APPLICATION NUMBER : 11019026

APPLICANT : GE TOSHIBA SILICONES CO LTD;

INVENTOR : SAWADA MAKOTO;

INT.CL. : C09J183/04 C09J 11/04 C09J 11/06

TITLE : ADHESIVE PUTTY



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an adhesive putty, allowing a reser to handle it directly with his hand because of its non-adhesivity, adhesive to an object under heating at a relatively low temperature without needing to coat the object with an adhesive primer beforehand, and excellent in processability, adhesion, and resistance to weather and heat.

SOLUTION: This adhesive putty is essentially composed of (A) 100 pts.wt. of an organopolysiloxane having at least one vinyl group in the molecule and degree of polymerization of 1,000 to 20,000, (B) 1 to 1,000 pts.wt. of a filler, (C) 0.1 to 15 pts. wt. of a siloxane shown by the formula [R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> are each a 1-6C monovalent hydrocarbon or H; and (a), (b) and (n) are numbers of 1 to 10, 1 to 100 and 1 to 4, respectively]. It may contain (E) 0.1 to 10 pts.wt. of an azo-based polymerization initiator having a decomposition point of 80 to 130°C per 100 pts.wt. of the component A.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-212542  
(P2000-212542A)

(43)公開日 平成12年8月2日(2000.8.2)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 9 J 183/04  
11/04  
11/06

識別記号

F I  
C 0 9 J 183/04  
11/04  
11/06

テマコト<sup>\*</sup>(参考)  
4 J 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平11-19026

(22)出願日

平成11年1月27日(1999.1.27)

(71)出願人 000221111

ジーイー東芝シリコーン株式会社  
東京都港区六本木6丁目2番31号

(72)発明者 澤田 誠

東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シリコーン株式会社内

(74)代理人 100077849

弁理士 須山 佐一

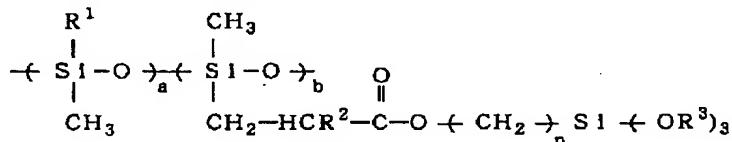
(54)【発明の名称】接着パテ

(57)【要約】

【課題】 粘着性がないため作業者が直接手で取り扱うことができ、予め被接着体に接着プライマーなどを塗布しなくとも、比較的低い温度での加熱により接着させることができ、加工性、接着性、耐候性および耐熱性に

すぐれた接着パテを提供すること。

【解決手段】 分子中にビニル基を1個以上有する重合度1000から2000のポリオルガノシロキサン100重量部と、充填剤 1~1000重量部と、次式【数1】



..... (1)

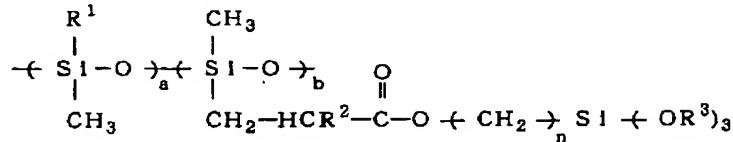
(式中R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>は、それぞれ炭素数1~6の1価炭化水素基または水素原子を示し、aは、1~10、bは、1~100、nは、1~4の数を示す。以下同じ。)で示される、シロキサン 0.1~1.5重量部と、有機過酸化物 0.1~1.0重量部とから実質的に

なることを特徴とする。

(A)成分100重量部あたり、(E)分解点を80°C~130°Cに有するアゾ系重合開始剤 0.1~1.0重量部を配合してもよい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 分子中にビニル基を1個以上有する重合度1000から20000のポリオルガノシロキサン 100重量部と、



(B) 充填剤 1~1000重量部と、

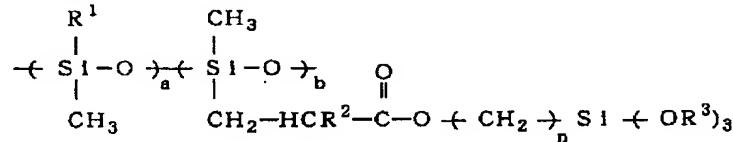
(C) 次式

【数1】

..... (1)

(式中R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>は、それぞれ炭素数1~6の1価炭化水素基または水素原子を示し、aは、1~10、bは、1~100、nは、1~4の数を示す。以下同じ。)で示される、鎖状または環状のシロキサン O. 1~15重量部と、

(D) 有機過酸化物 0. 1~10重量部とから実質的になることを特徴とする接着パテ。



【請求項2】 (A) 分子中にビニル基を1個以上有する重合度1000から20000のポリオルガノシロキサン 100重量部と、

(B) 充填剤 1~1000重量部と、

(C) 次式

【数2】

..... (1)

で示される、鎖状または環状のシロキサン O. 1~15重量部と、

(D) 有機過酸化物 0. 1~10重量部と、

(E) 分解点を80°C~130°Cに有するアゾ系重合開始剤 0. 1~10重量部とから実質的になることを特徴とする接着パテ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、作業性に優れるとともに、硬化接着の速度が速く、比較的低い温度での加熱により接着させることができ可能な接着パテに関する。

## 【0002】

【従来の技術】シリコーンゴムは、耐熱性及び耐候性に優れており、それ自体弾性を有するため、従来から弾性接着剤として使用されている。

【0003】しかしながら、従来接着剤として使用されているシリコーンゴムは、ほとんどが液状シリコーンゴムであって作業者の手に触れるとき粘着するため、一般にチューブやカートリッジに充填して取り扱われており、このため作業性がよくないという問題があった。

【0004】ミラブル型シリコーンゴムは作業者が直接手で取扱っても粘着するようなことはないから、ミラブル型シリコーンゴムをベースにして、作業者が直接手で取扱えるようにすることも可能であるが、このシリコーンゴムは自己接着性を有しないから接着させるために

は、予め被接着体に接着プライマーなどを塗布して表面処理をしておく必要があり、このため作業が繁雑になるという問題があった。

【0005】さらに、ミラブル型シリコーンゴムに予めシランカップリング剤などの接着向上剤を含有させておくことで、ミラブル型シリコーンゴムに自己接着性を付与することも可能であるが、このようにして接着性の付与された接着パテでは、接着の安定性に劣るうえに、硬化接着させるために高温高圧が必要になるという問題があった。

## 【0006】

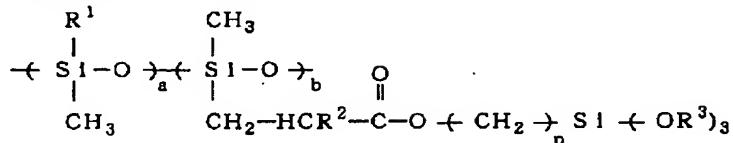
【発明が解決しようとする課題】上述したように、従来接着剤として使用されているシリコーンゴムは、ほとんどが液状シリコーンゴムであるため、チューブやカートリッジに充填して取り扱われており、作業性がよくないという問題があった。

【0007】また、ミラブル型シリコーンゴムをベースとした場合には、自己接着性を付与するために、予め被接着体に接着プライマーなどを塗布して表面処理をしておく必要があり、作業が繁雑になるという問題があった。

【0008】さらに、ミラブル型シリコーンゴムに予めシランカップリング剤などの接着向上剤を含有させて自己接着性を付与した場合には、接着の安定性に劣るうえに、硬化接着させるために高温高圧が必要になるという

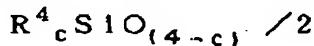
問題があった。

【0009】本発明は、かかる従来の問題を解決すべくなされたもので、粘着性がないため作業者が直接手で取り扱うことができ、予め被接着体に接着プライマーなどを塗布しなくとも、比較的低い温度での加熱により接着させることができ、加工性、接着性、耐候性および耐熱性にすぐれた接着パテを提供することを目的とする。



(式中 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> は、それぞれ炭素数1~6の1価炭化水素基または水素原子を示し、aは、1~10、bは、1~100、nは、1~4の数を示す。以下同じ。)で示される、鎖状または環状のシロキサン 0.1~1.5重量部と、(D) 有機過酸化物 0.1~1.0重量部とから実質的になることを特徴としている。

【0011】上記配合には、さらに、(A) のポリオル



(式中、R<sup>4</sup> は、置換または非置換の1価の炭化水素基を、cは1.98から2.02の範囲の数を示す。以下同じ。)で示され、主として直鎖状のものが用いられるが、その一部が分岐鎖状、三次元構造を形成していてもよく、また、単独重合体、共重合体またはそれらの混合物であってもよい。

【0013】(2)式のポリオルガノシロキサンのケイ素原子に結合する置換または非置換の1価の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基のようなアルキル基；ビニル基、アリル基、ブタジエニル基のようなアルケニル基；フェニル基、ナフチル基のようなアリール基；ベンジル基のようなアリールアルキル基；トリル基、キシリル基のようなアルキルアリール基等の非置換の炭化水素基やクロロメチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等の置換炭化水素基が例示される。

【0014】(2)式のポリオルガノシロキサンのケイ素原子に結合する1価の炭化水素基としては、主にメチル基が用いられ、耐熱性や加工性の点から、93モル%以上がメチル基であることが好ましい。また、架橋基として、分子中にビニル基を平均1個以上有していることが必要である。機械的強度と架橋性の点から分子中にビニル基を平均2個以上有していることが好ましい。

【0015】なお、ポリオルガノシロキサンの分子鎖末端としては、水酸基、アルコキシ基、または、トリオルガノシリル基が例示され、この内、本発明にはトリオルガノシリル基がより好ましい。このトリオルガノシリル

### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の接着パテは、(A) 分子中にビニル基を1個以上有する重合度1000から20000のポリオルガノシロキサン 100重量部と、(B) 充填剤 1~1000重量部と、

(C) 次式

【数3】

..... (1)

ガノシロキサン100重量部あたり、0.1~10重量部の、(E) 分解点を80°C~130°Cに有するアゾ系重合開始剤を配合することもできる。

【0012】(A) 成分の分子中にビニル基を1個以上有する重合度1000から20000のポリオルガノシロキサンは、下記の式(2)

【数4】

..... (2)

基としては、トリメチルシリル基、ジメチルビニルシリル基、メチルフェニルビニルシリル基、メチルジフェニルシリル基等が例示される。

【0016】(A) 成分のポリオルガノシロキサンの平均重合度は、1000~20000の範囲にあり、好ましくは3000~15000、特に好ましくは5000~10000である。このポリオルガノシロキサンの重合度が小さすぎると粘着性が増加するが加工性に劣り、逆に大きすぎると固くなりすぎて加工性に劣るようになる。

【0017】(B) 成分の充填剤は、通常接着パテの特性や加工性を向上させる目的で用いられるものである。

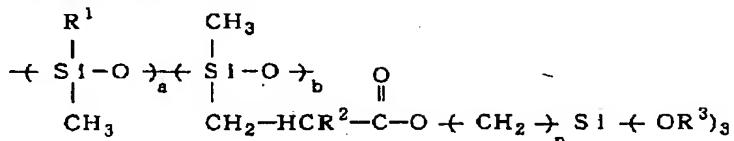
【0018】加工性や補強性の必要な場合は、微粉末状シリカ系充填剤が用いられ、一般にシリコーンゴム等の配合に使用されているフェームドシリカ、湿式シリカ、石英、けいそう土、シリカアエロゲル、焼成シリカ等公知のものが使用されるが、より高い硬化性、接着性、加工性を得るためにフェームドシリカが好ましい。これらのシリカ系充填剤の好ましい粒子径は20 μm以下である。

【0019】また、接着パテに熱伝導性が必要とされる場合には、アルミナ、マグネシア、亜鉛華などの熱伝導性充填剤が用いられる。さらに、導電性が必要とされる場合には、カーボンブラック、グラファイト、金属酸化物、金属粉などを用いることができる。

【0020】これらの充填剤は、このまま使用してもよいが、特に微粉末状充填剤は、オルガノシロキサン、ポ

リオルガノシロキサン、ヘキサオルガノジシラザンなどにより表面処理したものを使用することが好ましく、またこれらの処理剤とインプロセスで反応させて使用してもよい。

【0021】これらの充填剤の配合量は、特に限定されないが、(A)成分のポリオルガノシロキサン100重量部に対し、1~1000重量部、好ましくは、10~



は、本発明の接着パテに特徴的な成分であり、本発明の接着パテに接着性を付与する作用をする。

【0023】(2)式中、R<sup>1</sup>は、好ましくは、メチル基または水素原子からなり、さらに好ましく1分子中に1から3個の水素原子を有することである。R<sup>3</sup>は、好ましくは、水素原子、メチル基、エチル基であり、さらに好ましくはメチル基である。シロキサン結合は、鎖状でも環状でもかまわないが、重合度(a+b)は、2~110程度が必要である。好ましくは、3~10である。2より小さいと、接着効果が小さく、110を超えると加工性が低下する。

【0024】(C)成分の使用量は、0.1~15重量部の範囲である。(C)成分の使用量が0.1重量部よりも少ないと接着性が得られず、15重量部を超えると加工性が低下するようになる。

【0025】(D)成分の有機過酸化物は、本組成物を硬化させる作用をするものであり、シリコーンゴムの硬化に一般的に用いられているものを使用することができる。従来公知のジクミルパーオキサイド、クミル-*t*-ブチルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ターシャリーブチルパーオキシ)ヘキサン、ベンゾイルパーオキサイド、p-メチルベンゾイルパーオキサイド、o-メチルベンゾイルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、モノクロロベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等の有機過酸化物加硫剤が用いられる。

【0026】有機過酸化物の配合量は、(A)成分のポリオルガノシロキサン100重量部あたり0.1~10重量部の範囲が好ましい。有機過酸化物の配合量が0.1重量部未満では、十分に硬化せず、10重量部を超えて配合しても格別効果が向上しないばかりか、得られたシリコーンゴムの特性に悪影響を与えることがある。これら有機過酸化物は、1種または2種以上を併用して用いられる。

【0027】本発明においては、より低温で硬化接着を行わせるために、(D)成分の有機過酸化物とともに、

500重量部である。配合量が1000重量部よりも多くても、1重量部よりも少くても加工性が低下する場合が生じる。

【0022】(C)成分の下式で示される、鎖状または環状のシロキサン

【数5】

.....(1)

(E)成分の分解点を80°C~130°Cに有するアゾ系重合開始剤を併用することができる。

【0028】このアゾ系重合開始剤としては、ポリマー重合用に一般的に用いられているものを使用することができる。(E)成分のアゾ系重合開始剤としては、たとえば、2,2-アゾビスイソブチロニトリル、1,1-アゾビス(1-アセトキシ-1-フェニルエタン)、ジメチル-2,2-アゾビスイソブチラート、4,4-アゾビス-4-シアノバレリックアシッド、2,2-アゾビス-2,4-ジメチルバレニトリルなどがあげられる。

【0029】(E)成分のアゾ系重合開始剤の分解点は、80°Cよりも低いと得られた接着パテの安定性が悪くなり、130°Cを超えたものでは、有機過酸化物の分解温度とさほど変らなくなり、有機過酸化物と併用する意味がなくなる。

【0030】本発明の接着パテの製造は、通常のミラブル型シリコーンゴムと同様の方法で行われ、一般的には、まず、ニーダーやバンバーミキサーなどの混練り機で(A)、(B)、(C)成分が配合混練りされる。このとき、必要に応じて加熱することも可能である。混練り終了後、室温以下まで冷却し、(C)成分および必要に応じて(E)成分を添加して混練りすることにより接着パテが得られる。また、(A)、(B)、(C)成分を配合混練りし室温以下まで冷却した後に組成物を混練り機から取り出し、これを二本ロールのような混練り機に移して、(C)成分および必要に応じて(E)成分を添加するようにしてもよい。

【0031】本発明の接着パテを、使用する際には、作業者の手に付着するような粘着性がないから、予め、紐状、シート状などに予備成形してもよいし、特に、予備成形しておかなくてもよい。

【0032】この接着パテを、無圧または加圧しながら被着体に密着させ70°C~300°C程度の温度で数十秒~数時間加熱することで、硬化と同時に接着させることができる。

【0033】また、被着体としては、特に制限を受けないがガラス、セラミックス、金属、プラスチックスなどである。

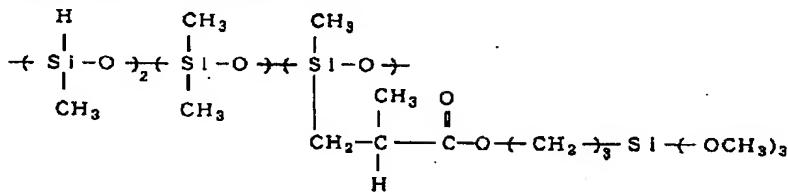
【0034】特に接着しにくい被着体の場合には、通常ミラブル型シリコーンゴムで用いられる接着用プライマーを被着体に予め使用することは有効である。

【0035】限定はないが從来から一般的に用いられているシランカップリング剤などが有効である。例えば、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシランなどを挙げることができる。

【0036】本発明の接着パテに、他の特性を付与する目的で、各種添加剤を配合することは有効である。

【0037】たとえば、難燃性を付与するための、自金化合物、耐熱性を付与するための、酸化鉄、酸化セリウム、酸化チタンなどの金属酸化物、耐油性を付与するための酸化マグネシウム、酸化亜鉛などの添加剤や加工性を向上させる低分子量シロキサンなどからなる加工助剤などの各種添加剤を使用することができる。

【0038】(発明の効果) 本発明による接着パテは、

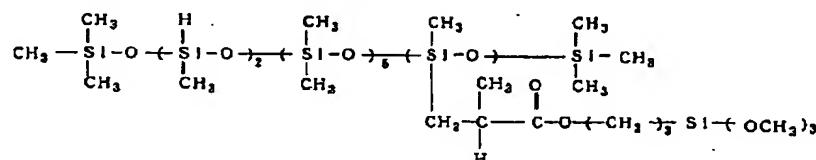


をベースコンパウンド [A-1] 100部あたり1部と、 $\alpha$ -メチルベンゾイルパーオキサイド 1.5部を配合して接着パテを得た。

【0041】この接着パテを、それぞれ2枚の、ガラス、アルミ、SUS304の間に挟み80°C、60分後、および、100°C、10分後の硬化、接着の有無を確認した。結果を表1に示す。

#### 【0042】実施例2

実施例1における接着パテの $\alpha$ -メチルベンゾイルパーオキサイドのかわりに、 $p$ -メチルベンゾイルパーオキ



を2部配合した以外は実施例1と同様にして接着パテを得た。

【0045】この接着パテについて実施例1の場合と同じ方法により評価を行った。

#### 【0046】比較例1

実施例1の接着パテにおける環状シロキサン [B-1] を配合しなかった以外は、実施例1と同様にして接着パ

固体状で作業者が直接手で扱うことができ、作業性に優れている。さらに、硬化接着の速度が速く60°C~100°C程度の低い温度での加熱により接着させることができて、加工性、接着性、耐候性、耐熱性にすぐれており、各種接着用途に有効に用いることができる。

【0039】(実施例) 以下、実施例および比較例を示し、本発明を具体的に示すが、本発明は、下記の実施例に制限されるものではない。なお、以下の例において  
[部] は [重量部] である。

#### 【0040】実施例1

分子鎖末端がジメチルビニルシリル基で封鎖されたジメチルシロキサン単位 99.0モル%、およびメチルビニルシロキサン単位 1.0モル% からなる重合度 600 のオルガノポリシロキサン 100部に対して、平均粒子径 5 μm の粉碎石英粉末 200部をニーダーにて配合し、系内の水分を揮発させる目的で、150°Cの温度で 1時間加熱混練りを行ないベースコンパウンド [A-1] を得た。その後、室温まで冷却した後に、次式で示される環状シロキサン [B-1]

#### 【数6】

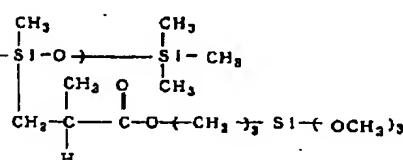
サイド 1.5 部と 1, 1-アゾビス (1-アセトキシ-1-フェニルエタン) を 1 部配合した以外は実施例1と同様にして接着パテを得た。

【0043】この接着パテについて実施例1の場合と同じ方法により評価を行った。

#### 【0044】実施例3

実施例1の接着パテにおける環状シロキサン [B-1] のかわりに次式で示される鎖状シロキサン [B-2]

#### 【数7】



を得た。

【0047】この接着パテについて実施例1の場合と同じ方法により評価を行った。

#### 【0048】比較例2

実施例1の接着パテのシロキサン [B-1] のかわりに、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 1 部を配合した以外は実施例1と同様にして接着パテを得

た。

【0049】この接着パテについて実施例1の場合と同じ方法により評価を行った。

【0050】実施例1～3および比較例1，2の特性評

価の結果を表1に示す。

【0051】

【表1】

		実 施 例			比 較 例	
		1	2	3	1	2
ガラス	80°C×60分	硬化 接着	硬化 接着	硬化 接着	硬化 無し	無し
	100°C×10分	硬化 接着	硬化 接着	硬化 接着	硬化 無し	無し
	80°C×60分					
	100°C×10分					
	80°C×60分					
	100°C×10分					
アルミ	80°C×60分	硬化 接着	硬化 接着	硬化 接着	硬化 無し	無し
	100°C×10分	硬化 接着	硬化 接着	硬化 接着	硬化 無し	無し
	80°C×60分					
	100°C×10分					
	80°C×60分					
	100°C×10分					
SUS304	80°C×60分	硬化 接着	硬化 接着	硬化 接着	硬化 無し	無し
	100°C×10分	硬化 接着	硬化 接着	硬化 接着	硬化 無し	無し
	80°C×60分					
	100°C×10分					
	80°C×60分					
	100°C×10分					

---

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J040 EK031 EK052 EK072 EK081  
 GA03 GA07 GA31 HA026  
 HA036 HA066 HA136 HA156  
 HA306 HB41 HC14 HC18  
 JA08 JA09 JB02 KA03 KA12  
 KA42 LA01 LA03 LA05 LA06  
 LA07 LA08 LA11 MA02 MA04  
 MA05 MA10